

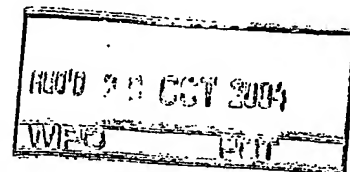
54931

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

PCT/EP200 4 / 0 1 0 4 9 7

PRIORITY DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 103 45 601.5

Anmeldetag: 29. September 2003

Anmelder/Inhaber: BASF Aktiengesellschaft, 67063 Ludwigshafen/DE

Bezeichnung: Verfahren zur Entfernung von Nitrokresolen
aus Abwasser der Mononitrotoluolherstellung
und zur weiteren Verwendung des Extraktes

IPC: C 02 F 1/26

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 21. Juni 2004
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag


Hintermeier

Patentansprüche

1. Verfahren zur Entfernung von Nitrokresolen aus Abwasser der Mononitrotoluolherstellung, dadurch gekennzeichnet, dass das alkalische Abwasser der Mononitrotoluolherstellung mit Säuren auf einen pH-Wert von höchstens 3 angesäuert wird und die Nitrokresole mit einem Extraktionsmittel behandelt werden.
5
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Säuren mit einem pK_s -Wert von höchstens 2 eingesetzt werden.
10
3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass Mineral-säuren eingesetzt werden.
4. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Nitrokresole mit Toluol, o-, m-, p-Nitrotoluol oder deren Gemischen extrahiert werden.
15
5. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Volumenverhältnis des zu extrahierenden Abwassers zum Extraktionsmittel 1 zu 1 bis 50 zu 1 beträgt.
20
6. Verwendung der nitrokresolhaltigen Extrakte als Einsatzstoff bei der Herstellung von Dinitrotoluol.
- 25 7. Verfahren zur Herstellung von Dinitrotoluol, dadurch gekennzeichnet, dass nitrokresolhaltige Extrakte, erhältlich nach einem der Ansprüche 1 bis 5, als Einsatzstoff mitverwendet werden.
- 30 8. Verfahren gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die nitrokresolhaltigen Extrakte als Teilstrom der Prozessstufe der Mononitrierung des Toluols zugegeben werden.
9. Verfahren gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die nitrokresolhaltigen Extrakte als Teilstrom der Prozessstufe der Dinitrierung zugegeben werden.
35
10. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 7 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die durch die Zugabe der Extrakte zugefügte Menge an Nitrokresolen 0,01 und 1 Gew.-%, bezogen auf die Menge des erzeugten Dinitrotoluols, beträgt.

Verfahren zur Entfernung von Nitrokresolen aus Abwasser der Mononitrotoluolherstellung und zur weiteren Verwendung des Extraktes

Beschreibung

5

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Entfernung von Nitrokresolen aus dem Abwasser der Mononitrotoluolherstellung durch Extraktion und zur weiteren Verwendung des Extraktes in der Dinitrotoluolproduktion.

10

US-A-4597875 beschreibt die Behandlung von Abwasser der Dinitrotoluolproduktion mit Schwefelsäure, wobei die im Abwasser enthaltenen Di- und Trinitrokresole als Flüssigkeit abgeschieden und durch Verbrennung entsogt werden. Für die Behandlung des Abwassers der Mononitrotoluolproduktion ist dieses Verfahren wenig geeignet, da unter analogen Bedingungen beim Ansäuern des Abwassers der Mononitrotoluolproduktion die enthaltenen Nitrokresole als sehr fein verteilter, fester Niederschlag ausfallen, wobei der Niederschlag sich schlecht von der wässrigen Phase abtrennen lässt. Wegen des anhaftenden Restwassers ist der abgetrennte feste Niederschlag in einem kontinuierlichen Verfahren auch schlecht handhabbar.

20

Nitrotoluol wird im technischen Maßstab durch Einwirkung eines Salpeter-Schwefelsäure-Gemisches auf Toluol hergestellt. Hierbei entstehen neben den gewünschten Mononitrotoluolisomeren durch oxidative Einwirkung auf das Toluol auch verschiedene Nitrokresolverbindungen als unerwünschte Nebenprodukte in Anteilen von weniger als ein Prozent. Ihre Entfernung aus dem Reaktionsprodukt ist vor dessen weiterer

25

Verwendung, wie z.B. der Isomerentrennung durch Destillation oder Schmelzkristallisation, unbedingt notwendig.

30

Zur Entfernung der Nitrokresole aus dem Rohprodukt wird dieses üblicherweise zuerst mit Wasser zur Entfernung von Säurespuren und nachfolgend mit einer basischen Lösung, wie z.B. verdünnter Natronlauge, Sodalösung oder Ammoniaklösung, gewaschen. Dabei gehen die relativ sauren Nitrokresole als Natriumnitrokresolate fast vollständig in die wässrige Phase über. Nach der Phasentrennung erhält man das sogenannte Mononitrotoluol-Abwasser, nachfolgend als MNT-Abwasser bezeichnet.

35

Um den MNT-Abwasserstrom einer kontinuierlich betriebenen Anlage für die Einleitung in ein als Vorfluter benutztes Gewässer vorzubereiten, wird das MNT-Abwasser einer biologischen Abwasserbehandlung unterzogen. Die im MNT-Abwasser enthaltenen Nitrokresole haben sich als biologisch schwer abbaubar erwiesen.

40

Daraus ergibt sich die Aufgabe, ein Verfahren zu entwickeln, das die Nitrokresole nahezu vollständig aus dem MNT-Abwasser entfernt und erlaubt, die abgetrennten Nitrokresole in einer einfachen und wirtschaftlich vertretbaren Weise zu beseitigen bzw. einer weiteren Verwendung zuzuführen.

Die Aufgabe wurde erfindungsgemäß dadurch gelöst, dass das alkalische Abwasser der MNT-Herstellung mit Säuren auf einen pH-Wert von höchstens 3 angesäuert wird und die Nitrokresole mit einem Extraktionsmittel, vorteilhafterweise mit Toluol, o-, m-,
5 p-Nitrotoluol oder deren Gemischen, extrahiert werden.

Gegenstand der Erfindung ist demzufolge ein Verfahren zur Entfernung von Nitrokresolen aus Abwasser der Mononitrotoluolherstellung, das dadurch gekennzeichnet ist, dass das alkalische Abwasser der Mononitrotoluolherstellung mit Säuren auf einen
10 pH-Wert von höchstens 3 angesäuert wird und die Nitrokresole mit einem Extraktionsmittel behandelt werden.

Gegenstand der Erfindung ist weiterhin die Herstellung von Dinitrotoluol durch Verwendung der nitrokresolhaltigen Extrakte als Einsatzstoff.

15 Es wurde ein Verfahren gefunden, bei dem das Ansäuern des alkalischen MNT-Abwassers mit einer Extraktion unter Verwendung eines geeigneten flüssigen Extraktionsmittels kombiniert wird, wobei der erhaltene, nitrokresolhaltige Extrakt der Dinitrotoluolproduktion als Seitenstrom zugeführt werden kann.

20 Zum Ansäuern des alkalischen MNT-Abwassers werden vorteilhafterweise Säuren mit einem pK_s -Wert von höchstens 2, vorzugsweise unter 1, eingesetzt. Das sind insbesondere Mineralsäuren, wie beispielsweise Schwefelsäure und Salpetersäure. Besonders bevorzugt werden Schwefelsäure oder Salpetersäure oder deren Gemische
25 eingesetzt.

Die Menge der Säure wird erfindungsgemäß so gewählt, dass das Abwasser nach dem Ansäuern einen pH-Wert von höchstens 3, vorteilhafterweise einen pH-Wert von
höchstens 2 aufweist.

30 Die Extraktion erfolgt unter Verwendung eines geeigneten flüssigen Extraktionsmittels. Im Hinblick auf die Weiterverwendung des nitrokresolhaltigen Extraktes in der Dinitrotoluolproduktion werden als Extraktionsmittel vorzugsweise Toluol oder bei Prozesstemperatur der Extraktion flüssige Mononitrotoluole (o-, m-, p-Nitrotoluol) oder deren
35 Isomerengemische oder Gemische aus Toluol und Mononitrotoluolisomeren verwendet.

Zur Erreichung des erfindungsgemäßen Zweckes sind als Extraktionsmittel aber auch andere, in Wasser schlecht lösliche, organische, bei Prozesstemperatur flüssige Stoffe,
40 wie beispielsweise Benzol, Xylole, n- und iso-Alkane oder halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Tetrachlorkohlenstoff oder Methylenchlorid, verwendbar.

3

Das Volumenverhältnis des zu extrahierenden Abwassers zum Extraktionsmittel sollte vorteilhafterweise 1 zu 1 bis 50 zu 1. Vorzugsweise wird gearbeitet bei einem Verhältnis von 2 zu 1 bis 10 zu 1. Besonders gute Ergebnisse werden erzielt bei einem Verhältnis von 2 zu 1 bis 5 zu 1.

5

Im Hinblick auf die Weiterverwendung des nitrokresolhaltigen Extraktes in der Dinitrotoluolproduktion werden als Extraktionsmittel vorzugsweise Toluol oder bei Prozesstemperatur der Extraktion flüssige Mononitrotoluole (o-, m-, p-Nitrotoluol) oder deren Isomerengemische oder Gemische aus Toluol und Mononitrotoluolisomeren verwendet.

10

Als Extraktionstemperatur wird vorteilhafterweise etwa die Temperatur gewählt, bei der das MNT-Abwasser aus der vorhergehenden Wäsche anfällt. Der bevorzugte Temperaturbereich liegt zwischen 25 und 60°C, insbesondere zwischen 30 und 55°C.

15

Die Reihenfolge der Dosierung von Säure und Extraktionsmittel zum Abwasser ist beliebig. Nach der Zugabe beider Komponenten ist ein intensives Vermischen der organischen und wässrigen Phasen vorzunehmen, um den Stoffübergang der Nitrokresole in die organische Phase zu erreichen. Geeignete Apparate hierfür sind beispielsweise Rührkessel, Gegenstromkolonnen oder statische Mischer. Die anschließende Phasentrennung erfolgt vorteilhafterweise in statischen Separatoren durch die natürliche Schwerkraft oder in dynamischen Separatoren (Zentrifugen).

20

Der nitrokresolhaltige Extrakt enthält dabei vorwiegend Dinitrokresol, aber auch geringe Mengen an Mono- und Trinitrokresolen.

25

Es ist ein besonderer Vorteil dieses Verfahrens, dass die extrahierten Nitrokresole durch Einschleusen der nitrokresolhaltigen Extrakte in einen Prozess der Herstellung von Dinitrotoluol weiterverwendet werden können. Dabei wird überraschenderweise der größte Teil der extrahierten Nitrokresole abgebaut. Es wäre zu erwarten gewesen, dass durch die Mitverwendung des Extraktes der Gesamtgehalt an Nitrokresolen im DNT-Abwasser deutlich anstiege.

30

Es ist prinzipiell unerheblich, ob die Extrakte als Teilstrom der Prozessstufe der Mononitrierung des Toluols oder der Prozessstufe der Dinitrierung zugegeben werden. Vorzugsweise wird, insbesondere bei Verwendung von Toluol als Extraktionsmittel, der erhaltene Extrakt der Prozessstufe der Mononitrierung des Toluols zugegeben. Bei Verwendung von Nitrotoluol als Extraktionsmittel ist die Zugabe zur Prozessstufe der Dinitrierung bevorzugt.

35

40

Die dem Prozess der Herstellung von Dinitrotoluol durch die Zugabe der Extrakte zugefügte Menge an Nitrokresolen liegt vorzugsweise zwischen 0,01 und 1 Gew.-%, insbesondere zwischen 0,05 und 0,5 Gew.-%, bezogen auf die Menge des erzeugten Dinitrotoluols. Bei Einhaltung dieser Grenzen wird keine signifikante Verschlechterung der Qualität des Dinitrotoluols und keine wesentliche negative Beeinflussung der Entsorgung des Prozessabwassers der Dinitrotoluolherstellung beobachtet.

Der Vorteil des gefundenen Verfahrens besteht somit in der kostengünstigen Entfernung der Nitrokresole aus dem Abwasser der Mononitrotoluolherstellung und deren einfacher Beseitigung. Vorteilhaft ist weiterhin, dass die Nitrokresole fast quantitativ entfernt werden, kein gesonderter Verfahrensschritt zu deren Entsorgung benötigt wird und dass keine zusätzliche Wärmeenergie zu- oder abgeführt werden muss.

Die Erfindung wird in den nachfolgenden Ausführungsbeispielen näher erläutert, ohne jedoch hierdurch eine entsprechende Eingrenzung vorzunehmen.

Beispiel 1

Extraktion von MNT-Abwasser mit Toluol im Verhältnis 10 : 1

In einem Rundkolben mit Rührer und Tropftrichter wurden 1 l alkalisches MNT-Abwasser mit einem Gehalt von 2620 mg/l Dinitrokresolen mit 0,1 l Toluol intensiv vermischt. Um einen pH-Wert von ca. 2 einzustellen, wurden 7 ml 93 %ige Schwefelsäure zugetropft. Anschließend wurde noch 30 Minuten gerührt. Nach Abstellen des Rührers wurde die vollständige Phasentrennung abgewartet. Das so behandelte MNT-Abwasser als wässrige Phase wies noch einen Restgehalt an Dinitrokresolen von 46 mg/l auf.

Beispiel 2

Extraktion von MNT-Abwasser mit Mononitrotoluol im Verhältnis 10 : 1

Es wurde wie in Beispiel 1 verfahren, jedoch wurden die 0,1 l Toluol durch 0,1 l eines technisch hergestellten Isomerengemisches der drei Mononitrotoluole ersetzt. Das so behandelte MNT-Abwasser als wässrige Phase wies noch einen Restgehalt an Dinitrokresolen von 32 mg/l auf.

Beispiel 3

Extraktion von MNT-Abwasser mit Mononitrotoluol im Verhältnis 3 : 1

Es wurde wie in Beispiel 1 verfahren, jedoch wurden die 0,1 l Toluol durch 0,33 l eines technisch hergestellten Isomerengemisches der drei Mononitrotoluole ersetzt. Das so behandelte MNT-Abwasser als wässrige Phase wies noch einen Restgehalt an Dinitrokresolen von 8 mg/l auf.

Beispiel 4

Nitrierung von Toluol zu Dinitrotoluol unter Zusatz von dinitrokresolhaltigem Toluol

- 5 In einem 0,5 l-Vierhalskolben mit Rührer, Rückflusskühler, Tropftrichter und Thermometer wurden einem Gemisch aus 65 g Toluol mit 99,8 %iger Reinheit und 4 g dinitrokresolhaltiges Toluol (organische Phase aus Beispiel 1) vorgelegt, wobei im Toluol ca. 120 mg Dinitrokresole enthalten waren. 167 g einer Nitriersäure, bestehend aus
- 10 7 Masse-% 96 %iger Schwefelsäure, 40 Masse-% 98 %iger Salpetersäure und 53 Masse-% Wasser, wurden langsam unter Kühlen zugetropft, ohne dass die Temperatur im Reaktionsgemisch 45°C überstieg. Nach Dosierende wurde 1 Stunde bei 35°C nachgerührt. Nach der Phasentrennung bei Raumtemperatur wurden das entstandene Mononitrotoluol als organische Phase in einen 0,5 l-Vierhalskolben mit Rührer, Rückflusskühler, Tropftrichter und Thermometer überführt und 125 g einer Nitriersäure,
- 15 bestehend aus 71 Masse-% 96 %iger Schwefelsäure und 29 Masse-% 98 %iger Salpetersäure, langsam unter Kühlen zugetropft, ohne dass die Temperatur im Reaktionsgemisch 60°C überstieg. Nach Dosierende wurde 1 Stunde bei 60°C nachgerührt. Nach der Phasentrennung bei 60°C wurde das entstandene Dinitrotoluol als organische Phase zweimal durch intensives Rühren mit 100 ml destilliertem Wasser
- 20 und anschließender Phasentrennung bei 60°C gewaschen. Zur Entfernung der Dinitrokresole wurde das gewaschene Dinitrotoluol mit 100 ml einer 5 %igen Sodalösung 15 Minuten bei 60°C intensiv verrührt. Nach der Phasentrennung bei 60°C wurde in der Sodalösung (wässrige Phase) ein Dinitrokresolgehalt von 582 mg/l bestimmt.

25 Beispiel 5 - Vergleichsbeispiel:

Nitrierung von Toluol zu Dinitrotoluol ohne Zusatz von dinitrokresolhaltigem Toluol

- 30 Es wurde wie in Beispiel 4 verfahren, jedoch wurde statt des Gemisches aus 65 g Toluol mit 99,8 %iger Reinheit und 4 g dinitrokresolhaltigen Toluols als Einsatzstoff jetzt 69 g Toluol mit 99,8 %iger Reinheit verwendet. Nach der Phasentrennung bei 60°C wurde in der Sodalösung (wässrige Phase) ein Dinitrokresolgehalt von 572 mg/l bestimmt.

- 35 Das Vergleichsbeispiel zeigt, dass durch die Mitverwendung von dinitrokresolhaltigem Toluol im Beispiel 4 keine nennenswerte Erhöhung der Dinitrokresole im Dinitrotoluol entsteht.

Verfahren zur Entfernung von Nitrokresolen aus Abwasser der Mononitrotoluolherstellung und zur weiteren Verwendung des Extraktes

Zusammenfassung

5

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Entfernung von Nitrokresolen aus Abwasser der Mononitrotoluolherstellung, das dadurch gekennzeichnet ist, dass das alkalische Abwasser der Mononitrotoluolherstellung mit Säuren auf einen pH-Wert von höchstens 3 angesäuert wird und die Nitrokresole mit einem Extraktionsmittel

10

behandelt werden.

Gegenstand der Erfindung ist weiterhin die Herstellung von Dinitrotoluol durch Verwendung der nitrokresolhaltigen Extrakte als Einsatzstoff.